

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: KOZAKAI, Shouhei et al      Conf.:  
Appl. No.: NEW      Group:  
Filed: October 2, 2003      Examiner:  
For: SILICONE ADHESIVE AND SILICONE ADHESIVE  
FILM

LETTER

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

October 2, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

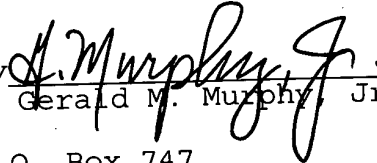
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-291843	October 4, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

GMM/smt  
0171-1019P

Attachment(s)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

KOZAKAJ et al  
October 2, 2003  
BSKB, LLP  
703-205-8000  
0171-1019p

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年10月 4日

出願番号  
Application Number:

特願2002-291843

[ST.10/C]:

[JP2002-291843]

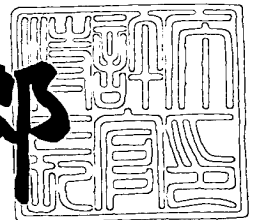
出願人  
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009612

【書類名】 特許願

【整理番号】 14377

【提出日】 平成14年10月 4日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 83/00

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 小塚 正平

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 鈴木 章央

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコーン接着剤及びシリコーン接着フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (i) 下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 $m$ は500～10,000の整数を示す。)

で示される分子鎖末端に水酸基を有するジオルガノポリシロキサンと、

(ii) 分子中に水酸基及びアルケニル基を有し、 $\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位(式中、 $\text{R}^3$ は水酸基又は置換もしくは非置換の一価炭化水素基)と $\text{SiO}_2$ 単位とを主要単位とし、 $\text{SiO}_2$ 単位に対する $\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位のモル比が0.5～1.5であるオルガノポリシロキサン共重合体と

を部分縮合させたオルガノポリシロキサン混合物に、

(iii) 下記一般式 (2)



(式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ は置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 $a$ は0～2の整数を示す。)

で示される化合物を、

白金系触媒の存在下で付加反応させることによって得られる反応混合物、及び

(B) 架橋剤

を含有してなることを特徴とするシリコーン接着剤。

【請求項 2】 (B) 成分が有機過酸化物である請求項 1 記載のシリコーン接着剤。

【請求項 3】 (B) 成分が

(a) 一分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(A) 成分中に含まれるアルケニル基1モルに対してケ

イ素原子結合水素原子を 0. 2 ～ 3 0 モル与える量

(b) 白金系触媒：触媒量

である請求項 1 記載のシリコーン接着剤。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 記載のシリコーン接着剤をフィルム状に成形してなるシリコーン接着フィルム。

【請求項 5】 請求項 1、2 又は 3 記載のシリコーン接着剤をフィルム状に成形して架橋硬化してなるシリコーンゴム接着フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種基材に対し初期圧着により感圧接着性を有し、加熱により永久接着性を発現し、特に半導体装置の製造に好適に用いられるシリコーン接着剤、及び該接着剤をフィルム状に成形したシリコーン接着フィルムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

シリコーン感圧接着剤は、シリコーンオイル、シリコーンゴムと同様に、その構造体であるポリシロキサンの特徴としての耐熱性、耐寒性、電気絶縁性、耐候性、耐水性、無毒性から、更に有機ポリマーからなる感圧接着剤では粘着し難いフッ素樹脂、シリコーンゴムに対しても粘着性に優れることから、種々の基材に適応でき、広範囲の用途に使用されている。特に高純度、高耐熱性、低 T g、低弾性率、高電気抵抗、低誘電率の点から電子部品の製造に好適に用いられている。

【0 0 0 3】

従来のシリコーン感圧接着剤は、保護、固定用テープあるいはマスキングテープ、基材の貼り合わせ等の用途で、大きな接着力を必要としないものであったが、最近では、各種基材に対し、初期粘着固定、次いで永久接着する性能が要求されてきている。

【0 0 0 4】

この一つの用途として、シリコーン樹脂の信頼性の面から、半導体装置の製造

に有効と考えられるダイシングーダイボンドテープへの適用可能な粘着から永久接着に変化するシリコーン接着剤が期待されている。

## 【0005】

半導体装置は、大径のシリコンウエハが粘着テープ（ダイシングテープ）により固定され、ダイシング（切断分離）工程で半導体チップに加工され、次いでこのチップがダイシングテープより剥離、取り出され、リードフレームに硬化性の液状接着剤（ダイボンド剤）等で熱圧着固定されることにより製造される。最近では、工程の簡略化、液状接着剤による流動成分による半導体部品の汚染等により、このダイシングテープの粘着層とダイボンド剤を兼ね備えた粘接着シートからなるダイシングーダイボンドテープが望まれている。この粘着（ダイシング）ーダイボンド層は、初期においてはダイシングに耐え、またダイボンド時には取り出されたチップに付着可能な粘着力（固定）が必要であり、更にダイボンド工程ではリードフレームに強固に接着する必要がある。

## 【0006】

このダイシングーダイボンドテープの粘着（ダイシング）ーダイボンド層として、特開平9-67558号公報にポリイミド系樹脂が提案されているが、これらの樹脂ではTgが高く、高弾性率であるため、半導体部品の接着基材間の熱的な応力を緩和することが不十分であり、信頼性向上の面から、応力緩和可能な低Tg、低弾性率を有するシリコーン樹脂からなるダイシングーダイボンドテープが要求されてきている。

## 【0007】

一方、粘着から永久接着に変化する性能を有するシリコーン感圧接着剤としては、特開平7-53871号、同7-53942号、同7-70541号公報等に水分、湿気により架橋硬化、接着するものが開示されている。しかしながら、これらの感圧接着剤は大きな接着力を得るまでに数日から数週間の長期間を有し、前述の半導体装置の製造に用いられるダイシングーダイボンド層には、生産性の面から適用できない。

## 【0008】

## 【特許文献1】

特開平 9-67558 号公報

【特許文献 2】

特開平 7-53871 号公報

【特許文献 3】

特開平 7-53942 号公報

【特許文献 4】

特開平 7-70541 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このダイシングダイボンド層に適用可能な初期粘着を有し、短時間の加熱圧着により基材に強固に接着するシリコーン接着剤、及び該接着剤をフィルム状に成形したシリコーン接着フィルムを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、鎖状のオルガノポリシロキサンと固体状のシリコーンレジンを含む架橋性のシリコーン粘着剤組成物において、ケイ素原子結合アルコキシ基を導入した構造の成分を用いることにより、基材への短時間の加熱圧着から強固に接着することを見出し、本発明をなすに至った。

【0011】

即ち、本発明は、

(A) (i) 下記一般式 (1)

【化 2】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 $m$ は 500～10,000 の整数を示す。)

で示される分子鎖末端に水酸基を有するジオルガノポリシロキサンと、



(i i) 分子中に水酸基及びアルケニル基を有し、 $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位（式中、 $R^3$ は水酸基又は置換もしくは非置換の一価炭化水素基）と $SiO_2$ 単位とを主要単位とし、 $SiO_2$ 単位に対する $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位のモル比が0.5～1.5であるオルガノポリシロキサン共重合体と

を部分縮合させたオルガノポリシロキサン混合物に、

(i i i) 下記一般式(2)



(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ は置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 $a$ は0～2の整数を示す。)

で示される化合物を、

白金系触媒の存在下で付加反応させることによって得られる反応混合物、及び

(B) 架橋剤

を含有してなることを特徴とするシリコーン接着剤を提供する。

更に、これらのシリコーン接着剤をフィルム状に成形したシリコーン接着フィルム及びこの成形フィルムを架橋硬化したシリコーンゴム接着フィルムについても提供する。

【0012】

以下、本発明について詳しく説明する。

## シリコーン接着剤

### <(A) 成分>

本発明の(A)成分は、前記(i)のジオルガノポリシロキサン成分と(i i)のオルガノポリシロキサン共重合体(オルガノシロキサンレジン)成分を部分縮合した混合物に、(i i i)ケイ素原子結合水素原子及びケイ素原子結合アルコキシ基を有するケイ素化合物を白金系触媒により付加反応したものである。

【0013】

ここで、(i)成分は、下記一般式(1)

## 【化 3】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 $m$ は500～10,000の整数である。)

で示される分子鎖末端に水酸基を有するジオルガノポリシロキサンである。

## 【0014】

式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、置換もしくは非置換の一価の炭化水素基から選ばれる。これらの炭化水素基としては、炭素数1～10のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、クロロメチル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基などが挙げられる。特に、メチル基、ビニル基、フェニル基が好ましい。また、後述する(i i i)成分、あるいは本発明の(B)成分の架橋剤としてオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いて白金系触媒の存在下で付加反応する場合には、アルケニル基を含有することが必須である。また、(B)成分の架橋剤として有機過酸化物を用いる場合も、アルケニル基を含有することが好ましい。この場合、アルケニル基の含有量は、全有機置換基( $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ )の0.0005～0.1モル%である。これらの範囲を超えたり、あるいは満たないと、初期の粘着、加熱後の接着が得られない場合がある。好ましくは0.001～0.05モル%である。なおこの場合、アルケニル基は一分子中に少なくとも2個含有するものである。

## 【0015】

また、 $m$ は500～10,000の数であり、500未満であると、本発明の組成物の粘着性が得られず、10,000を超えると粘着層の成形が困難になる。好ましくは1,000～5,000である。

## 【0016】

次に、(i i)成分は、分子中に水酸基及びアルケニル基を有し、 $\text{R}_3^3\text{SiO}$

$1/2$ 単位と  $\text{SiO}_2$ 単位とを主要単位とし、 $\text{SiO}_2$ 単位に対する  $\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位のモル比が 0.5～1.5 であるオルガノポリシロキサン共重合体である。このモル比が 0.5 未満あるいは 1.5 を超えると、本発明の組成物の粘着性が得られず、望ましくは 0.6～1.2 である。また (i) 成分と同様に (iii) 成分、あるいは本発明の (B) 成分として架橋剤であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いて白金系触媒の存在下で付加反応する場合、アルケニル基を含有することが必須である。この場合、アルケニル基の含有量は、該オルガノポリシロキサン共重合体 100 g r 当たり、0.005～0.2 モルであることが好ましい。これらの範囲を超えたり、あるいは満たないと、初期の粘着、加熱後の接着が得られない場合がある。更に好ましくは 0.01～0.1 モルである。またこの場合、アルケニル基は一分子中に少なくとも 2 個含有する。更に、一分子中に水酸基を 1 個以上含有する。

## 【0017】

また、このオルガノポリシロキサン共重合体は、本発明の効果を損なわない範囲（通常、 $\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と  $\text{SiO}_2$ 単位との総量に対し 10 モル%以下、特に 5 モル%以下）で  $\text{R}^3_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位、 $\text{R}^3\text{SiO}_{3/2}$ 単位を含有してもよい。

## 【0018】

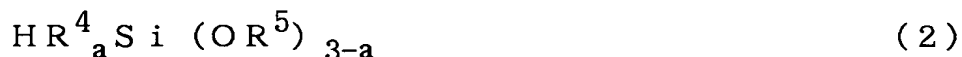
上記 (i)、(ii) 成分の配合割合は、(i) 成分 30～70 重量部に対して、(ii) 成分 70～30 重量部であることが好ましい。(ii) 成分が 30 重量部未満あるいは 70 重量部を超えると粘着性が得られない場合がある。より好ましくは (i) 成分 40～60 重量部に対して、(ii) 成分 60～40 重量部である。この場合、(i)、(ii) 成分の合計を 100 重量部とする。

## 【0019】

本発明においては、(i)、(ii) 成分を部分縮合させるが、これらの (i)、(ii) 成分を部分縮合させたオルガノポリシロキサン混合物は、これらの成分の水酸基（シラノール基）を縮合したものであり、公知の方法であるアンモニアを縮合触媒として用いて、適当な相溶可能な溶剤中で加熱、脱水縮合により得ることができる。

## 【0020】

(i i i) 成分は、(A) 成分に接着性を付与するために反応させる成分であり、ケイ素原子結合水素原子及びケイ素原子結合アルコキシ基を有する下記一般式 (2)



で示されるケイ素化合物である。式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ は、置換もしくは非置換の一価炭化水素基から選ばれる。これらの炭化水素基としては、炭素数 1～10 のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、クロロメチル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基などが挙げられる。特に、メチル基、エチル基が好ましい。また、 $a$  は 0, 1 又は 2 の数であり、好ましくは 0 又は 1 である。

#### 【0021】

本発明においては、(i)、(i i) 成分を部分縮合させたオルガノポリシロキサン混合物と上記 (i i i) 成分とを付加反応させる。この場合、付加反応は、適当な溶剤中、公知の白金系触媒の存在下で加熱することにより達成される。

#### 【0022】

溶剤としては、(i i i) 成分に対して不活性であるもの、例えばトルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、エタノール等が挙げられる。白金系触媒としては、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、白金のオレフィン錯体等が挙げられ、この白金系触媒の配合量は (i)、(i i)、(i i i) 成分の合計量に対して、白金系触媒中の白金金属として 0.1～1,000 ppm、好ましくは 1～500 ppm である。

また、加熱条件としては、40～120℃で2～6時間であることが好ましい。

#### 【0023】

部分縮合させたオルガノポリシロキサン混合物と (i i i) 成分の配合割合は、部分縮合させたオルガノポリシロキサン混合物のアルケニル基量  $X$  に対する (i i i) 成分のケイ素原子結合水素原子 ( $\text{SiH}$  基) 量  $Y$  のモル比  $Y/X$  が 0.2～1.5 であることが好ましく、より好ましくは 0.5～1.2 である。

## 【 0 0 2 4 】

また、後述する本発明の（B）成分の架橋剤による架橋反応において、アルケニル基を必要とする場合には、上記で得た（A）成分中にアルケニル基を含有させる必要がある。この場合には、（A）成分中にアルケニル基を残存させるために、前記のモル比  $Y/X$  は 1.0 未満とする必要がある。好ましくは、（A）成分中にアルケニル基を、（A）成分 100 g r 当たり 0.001～0.1 モル、特に 0.002～0.05 モルが残存するように（i i i）成分を配合し、反応させる。

## 【 0 0 2 5 】

更に、（i i i）成分の絶対量は、（i）、（i i）成分の合計量 100 重量部に対して好ましくは 0.5～10 重量部、より好ましくは 1～5 重量部である。量が少ない場合は、十分な接着力が得られない場合があり、また多い場合は保存時の経時変化が生じるおそれがある。

## 【 0 0 2 6 】

## &lt;（B）成分&gt;

（B）成分としては、（A）成分を架橋反応させるものであり、有機過酸化物あるいはケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金系触媒である。

## 【 0 0 2 7 】

有機過酸化物による架橋は、有機過酸化物の種類により（A）成分のケイ素原子に結合した炭化水素基同士の結合、あるいはアルケニル基同士の結合により架橋する。後者の場合には（A）成分にアルケニル基を含有することが必要である。また、ケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金系触媒による架橋は、オルガノハイドロジェンポリシロキサンのケイ素原子結合水素原子とアルケニル基とを白金系触媒により付加架橋するもので、この場合も（A）成分にアルケニル基を含有することが必要である。

## 【 0 0 2 8 】

有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、ビス（4-メチルベンゾイル）パーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、p-クロ

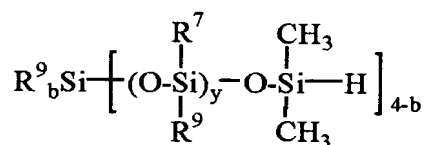
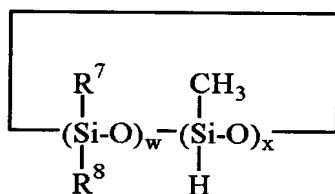
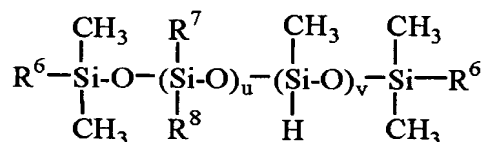
ロベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ビス（ｔ－ブチル）パーオキサイド、2，5－ジメチル－2，5－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド等が挙げられる。この配合量は、（Ａ）成分１００重量部に対して、好ましくは０．１～１０重量部、より好ましくは０．５～５重量部である。

【 0 0 2 9 】

ケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、一分子中に２個以上のケイ素原子結合水素原子を有するものであれば、直鎖状、環状、分岐状のいずれの構造のものでもよい。具体的には、下記の構造で示される。

【 0 0 3 0 】

【化４】



（式中、 $\text{R}^6$ は水素原子又は一価の炭化水素基、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ は一価の炭化水素基、 $u$ は０～５００、 $v$ は２～５００、 $x$ は２～６、 $w$ は０～４、 $y$ は０～３０、 $b$ は０，１又は２の整数である。）

【 0 0 3 1 】

このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、本発明の（Ａ）成分のアルケニル基１モルに対して好ましくはケイ素原子結合水素原子を０．２～３

0 モル与える量である。0. 2 モル未満あるいは3 0 モルを超えると、接着性が得られない場合があり、より好ましくは0. 5 ~ 1 0 モルとなる量である。

#### 【0 0 3 2】

白金系触媒としては、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、白金のオレフィン錯体、白金のビニルシロキサンとの錯体、白金黒、アルミナ、シリカなどの担体に固体白金を担持させたもの等が挙げられる。この白金系触媒の配合量は、(A) 成分と (B) 成分の合計量に対して、白金系触媒中の白金金属として0. 1 ~ 1, 0 0 0 p p m、好ましくは1 ~ 5 0 0 p p mであることが望ましい。

#### 【0 0 3 3】

また、これらのオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金系触媒からなる硬化剤においては、適当量の反応抑制剤の添加が作業性の面から有効であり、具体的にはアセチレンアルコール化合物、窒素含有化合物、硫黄含有化合物、リン含有化合物等が挙げられる。

#### 【0 0 3 4】

本発明のシリコーン接着剤は、(A)、(B) 成分に加えて、必要に応じ他の任意成分を配合してもよい。例えば、本発明のシリコーン接着剤の塗布、成形を容易にするための希釈有機溶剤として、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。

#### 【0 0 3 5】

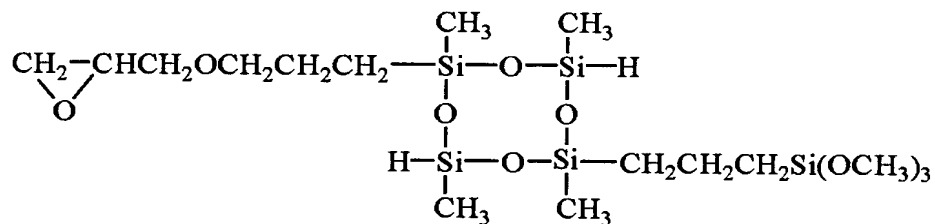
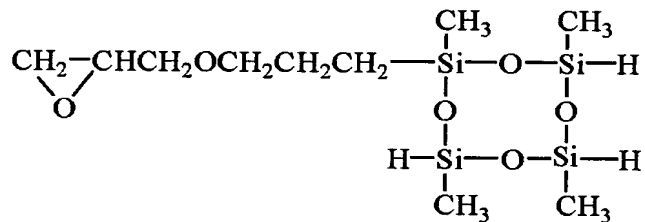
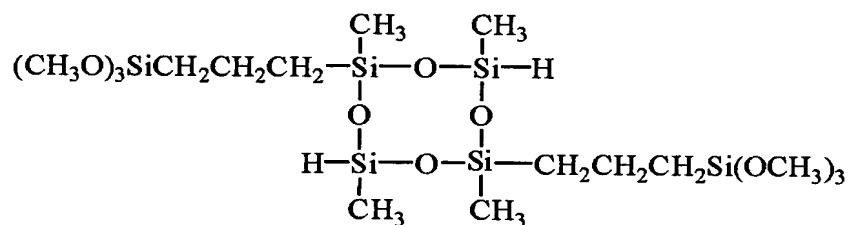
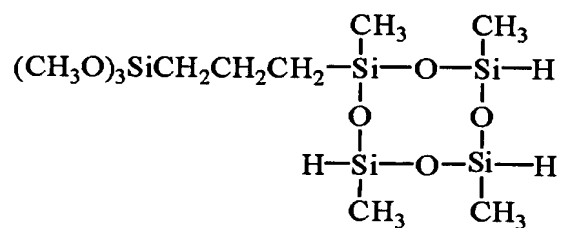
また、最終接着を更に向上させるため各種の接着助剤を添加することができる。

これらの接着助剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のアルケニル基、(メタ) アクリロキシ基又はエポキシ基を有する

アルコキシシラン化合物を挙げることができる。またシロキサン化合物としては、SiH基、アルコキシ基、エポキシ基の2種以上を有するもの、例えば以下のものを挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

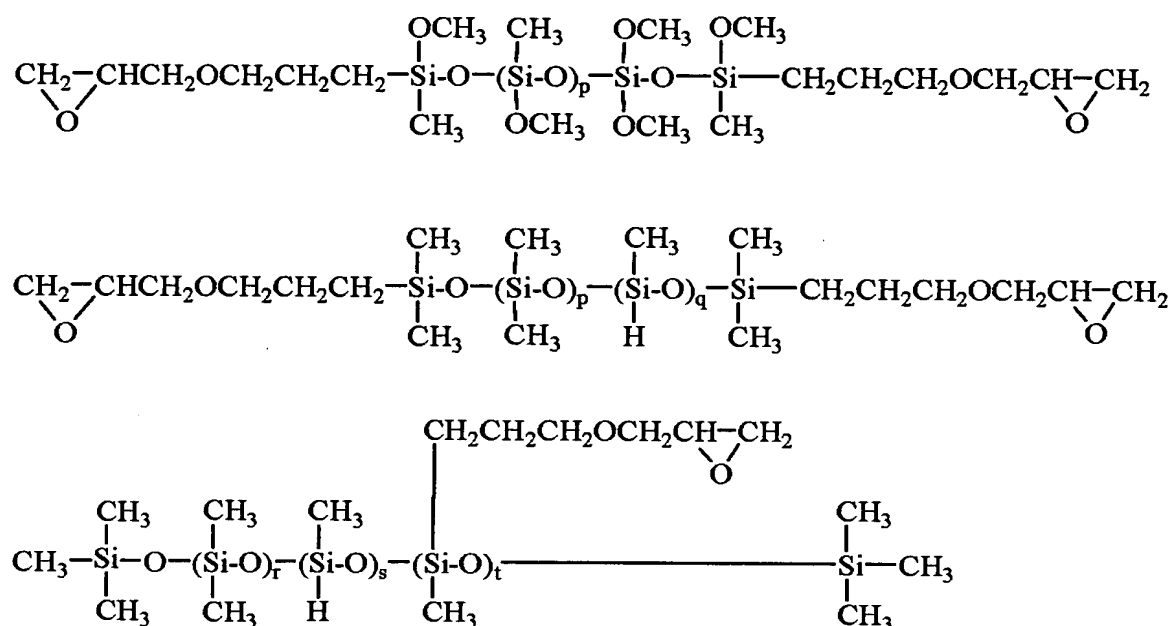
【化5】



【 0 0 3 7 】



【化 6】



(式中、p、rは0～50の整数、q、s、tは1～50の整数である。)

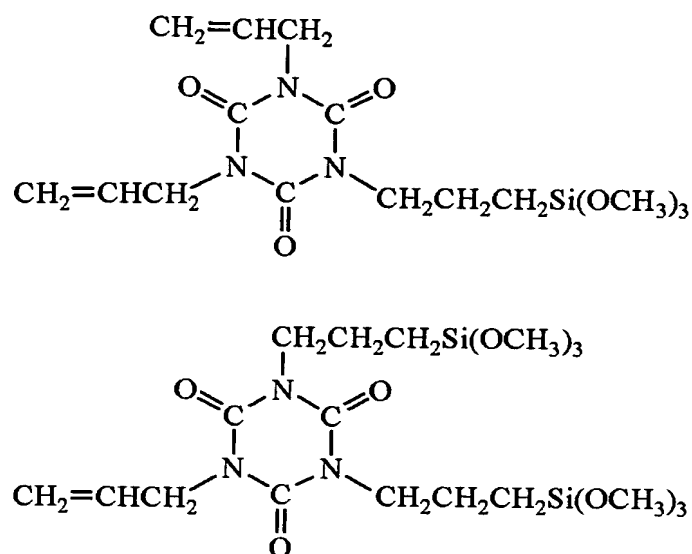
【0038】

これらの接着助剤でケイ素原子結合水素原子を複数個有するものは、本発明の(B)成分の架橋剤としても用いることができる。

また、下記のようなアルコキシシリル基とアリル基を有するイソシアヌル酸誘導体を使用することもできる。

【0039】

【化 7】



【 0 0 4 0 】

なお、上記接着助剤の配合量は、（A）成分 1 0 0 重量部に対し 0 ～ 1 0 重量部、特に 0 ～ 5 重量部とすることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

また種々の目的に応じ、シリカ微粉末、酸化チタン、カーボンブラック、導電性粒子等の充填剤、無機系あるいは有機系の顔料、染料、濡れ向上剤等の添加剤を配合してもよい。

【 0 0 4 2 】

上記した本発明による（A）、（B）成分を主成分とするシリコーン接着剤の第 1 の使用法は、目的接着基材の片面に目的の厚さになるように直接塗布するか、あるいは溶剤に溶解した状態で塗布、乾燥する。次いで、もう一方の基材面を圧着、粘着固定し、目的の工程（仮止め、切断）を達成した後、加熱接着させる。

【 0 0 4 3 】

第 2 の使用法は、テープ状の成形体を用いるものである。この成形体は、離型剤を塗布したシート状の支持体上に同様に直接塗布するか、あるいは溶剤に溶解した状態で塗布、乾燥することにより、フィルム状のシリコーン接着剤に加工し、この上面に離型シートをラミネートしたテープ状で得られる。使用時には、

この成形体の離型シートを剥がし、目的の基材に圧着し、この状態で目的の工程を達成した後、次いでもう一方の離型シートを剥がし、他の基材に圧着、加熱接着させる。あるいは目的の基材に圧着し、次いでもう一方の離型シートから剥離し、接着層の付着した基材を他の基材に圧着、この状態で目的の工程を達成した後、加熱接着させる。

## 【 0 0 4 4 】

ダイシングダイボンドテープへの適用は、第2の使用方法における前者の方法である。即ち、テープ成形体の離型シートを剥がし、ウエハを圧着固定し、この状態でダイシング（切断分離）工程で半導体チップに加工した後、次にもう一方の離型シートからシリコン接着剤の付着した半導体チップを剥離して取り出し、リードフレームなどの基材に圧着、加熱接着させる方法により半導体装置を製造することができる。

## 【 0 0 4 5 】

フィルム状のシリコン接着剤の加工に用いられるシート状の支持体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリテトラフルオロエチレン、紙、金属箔等が挙げられる。

## 【 0 0 4 6 】

本発明のシリコン接着層の膜厚は、制限はなく、目的に応じ選択することができ、通常0.01～0.1mmである。

## 【 0 0 4 7 】

溶剤に希釈した本発明のシリコン接着剤から、接着層に加工する乾燥条件は、得られる膜厚によるが、通常の膜厚では、室温で2時間以上、あるいは40～130℃で1～2.0分である。可能であれば穏和な条件が好ましい。高温であったり、また加熱時間が長いと、（A）成分のケイ素原子結合アルコキシ基が変化し、接着が困難になる場合がある。また、本発明の接着剤層は、前記のように、溶剤を除去した乾燥状態でもよいが、初期の粘着力が許される限り、架橋した状態でもよい。この架橋条件も前記の乾燥条件と同様であるが、高温であったり、加熱時間が長いと接着が困難になる場合があり、穏和な条件が好ましい。

## 【 0 0 4 8 】

各種の基材間の本発明のシリコーン接着剤層による加熱接着条件は、通常 1 0 0 ~ 2 5 0 ℃ で 1 5 ~ 6 0 分である。

## 【 0 0 4 9 】

本発明のシリコーン接着剤の適応できる基材としては、F e、A l、C r、N i、S i、C u、A g、A u等の金属、ガラス、窒化ケイ素、炭化ケイ素等の無機物、セラミックス、エポキシ、ベークライト、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、シリコーン樹脂等の有機物などが挙げられる。

## 【 0 0 5 0 】

## 【実施例】

以下、合成例と実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例で部は重量部を示す。

## 【 0 0 5 1 】

## &lt; (A) 成分の合成例 - 1 &gt;

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位 0.678 モル、(CH=CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位 0.072 モルと SiO<sub>2</sub>単位 1 モルの割合からなるメチルポリシロキサンレジン（水酸基量（OH価）0.06 モル / 100 g r メチルポリシロキサンレジン）100 部と、末端が水酸基で封鎖された側鎖にビニル基を 0.075 モル %（ケイ素原子に結合する全有機基中、以下同じ）含有する重合度 2000 の生ゴム状のジメチルポリシロキサン 100 部をトルエン 200 部に溶解し、この溶液に 28 % のアンモニア水を 1.0 部添加し、室温で 16 時間攪拌、縮合反応を行い、次いで 120 ~ 130 ℃ に加熱し、共沸脱水により縮合水を除去した。この溶液を常温まで冷却し、トルエン 100 部を加え、白金量が 10 p p m となるような塩化白金酸の 2 - エチルヘキサノール変性溶液を添加し、30 分攪拌した後、トリメトキシシラン 6.0 部を添加し、1 時間攪拌した。次いで、85 ~ 95 ℃ で 4 時間加熱攪拌し、付加反応を行った。この反応溶液を不揮発分（150 ℃ / 30 分）が 40 % になるようにトルエンを加えてシリコーン組成物 - I を合成した。

## 【0052】

## &lt; (A) 成分の合成例-2 &gt;

合成例-1と同様にして、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位0.685モル、 $(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位0.065モルと $\text{SiO}_2$ 単位1モルの割合からなるメチルポリシロキサンレジン（水酸基量（OH価）0.07モル/100grメチルポリシロキサンレジン）100部と、末端が水酸基で封鎖された側鎖にビニル基を0.075モル%含有する重合度2000の生ゴム状のジメチルポリシロキサン100部と、トルエン100部と、28%のアンモニア水を1.0部と、同量の塩化白金酸の2-エチルヘキサノール変性溶液と、トリメトキシシラン6.0部とから、シリコン組成物-I Iを合成した。

## 【0053】

## &lt; (A) 成分の合成例-3 &gt;

合成例-1と同様にして、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位0.725モル、 $(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位0.025モルと $\text{SiO}_2$ 単位1モルの割合からなるメチルポリシロキサンレジン（水酸基量（OH価）0.05モル/100grメチルポリシロキサンレジン）100部と、末端が水酸基で封鎖された側鎖にビニル基を0.075モル%含有する重合度2000の生ゴム状のジメチルポリシロキサン100部と、トルエン100部と、28%のアンモニア水を1.0部と、同量の塩化白金酸の2-エチルヘキサノール変性溶液と、トリメトキシシラン2.0部とから、シリコン組成物-I I Iを合成した。

## 【0054】

## &lt; (A) 成分の合成例-4 &gt;

合成例-1と同様にして、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位1.02モル、 $(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位0.08モルと $\text{SiO}_2$ 単位1モルの割合からなるメチルポリシロキサンレジン（水酸基量（OH価）0.06モル/100grメチルポリシロキサンレジン）100部と、末端が水酸基で封鎖された側鎖にビニル基を0.075モル%含有する重合度2000の生ゴム状のジメチルポリシロキサン100部と、トルエン100部と、28%のアンモニア水を1.0部と、同量の塩化白金酸の2-エチルヘキサノール変性溶液と、トリメトキシシラ

ン 6. 0 部とから、シリコーン組成物－I Vを合成した。

【 0 0 5 5 】

< (A) 成分の合成例－ 5 >

合成例－ 1 と同様にして、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  単位 1. 0 2 6 モル、 $(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  単位 0. 0 7 4 モルと  $\text{SiO}_2$  単位 1 モルの割合からなるメチルポリシロキサンレジン（水酸基量（OH 価）0. 0 7 モル／1 0 0 g r メチルポリシロキサンレジン）1 0 0 部と、末端が水酸基で封鎖された重合度 2 0 0 0 の生ゴム状のジメチルポリシロキサン 1 0 0 部と、トルエン 1 0 0 部と、2 8 % のアンモニア水を 1. 0 部と、同量の塩化白金酸の 2－エチルヘキサノール変性溶液と、トリメトキシシラン 6. 0 部とから、シリコーン組成物－V を合成した。

【 0 0 5 6 】

< (A) 成分の比較合成例－ 1 >

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  単位 0. 7 3 8 モル、 $(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  単位 0. 0 1 2 モルと  $\text{SiO}_2$  単位 1 モルの割合からなるメチルポリシロキサンレジン（水酸基量（OH 価）0. 0 6 モル／1 0 0 g r メチルポリシロキサンレジン）1 0 0 部と、末端が水酸基で封鎖された側鎖にビニル基を 0. 0 7 5 モル % 含有する重合度 2 0 0 0 の生ゴム状のジメチルポリシロキサン 1 0 0 部をトルエン 2 0 0 部に溶解し、この溶液に 2 8 % のアンモニア水を 1. 0 部添加し、室温で 1 6 時間攪拌、縮合反応を行い、次いで 1 2 0 ～ 1 3 0 ℃ に加熱し、共沸脱水により縮合水を除去した。この反応溶液を不揮発分（1 5 0 ℃／3 0 分）が 4 0 % になるようにトルエンを加えて、シリコーン組成物－V I を合成した。

【 0 0 5 7 】

< (A) 成分の比較合成例－ 2 >

比較合成例－ 1 と同様にして、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  単位 1. 1 モルと  $\text{SiO}_2$  単位 1 モルの割合からなるメチルポリシロキサンレジン（水酸基量（OH 価）0. 0 5 モル／1 0 0 g r メチルポリシロキサンレジン）1 0 0 部と、末端が水酸基で封鎖された重合度 2 0 0 0 の生ゴム状のジメチルポリシロキサン 1 0 0 部と、トルエン 1 0 0 部と、2 8 % のアンモニア水を 1. 0 部とから、シリコーン組

成物-V I I を合成した。

【 0 0 5 8 】

このようにして得られた (A) 成分としてのシリコン組成物から、下記実施例及び比較例に示される配合割合のシリコン粘着剤塗布液を調製した。

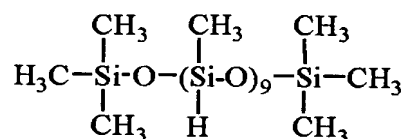
【 0 0 5 9 】

【実施例 1】

(A) 成分として、シリコン組成物-I を 1 0 0 部、(B) 成分として下記構造のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン化合物を 1 . 2 8 部と、白金量が 5 p p m となるような塩化白金酸の 2 - エチルヘキサノール変性溶液と、反応抑制剤として 3 - メチル - 1 - ブチン - 3 - オール 0 . 0 5 部を混合し、シリコン接着剤塗布液を調製した。

【 0 0 6 0 】

【化 8】



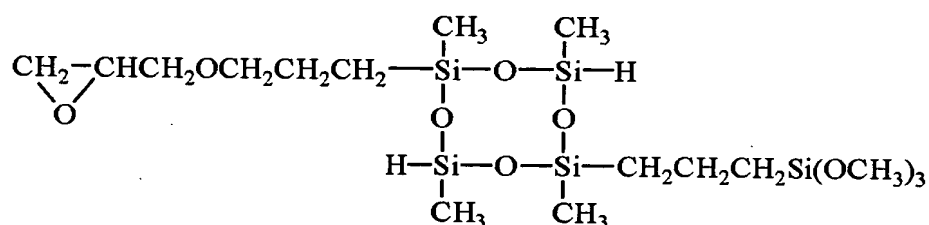
【 0 0 6 1 】

【実施例 2】

(A) 成分として、シリコン組成物-I を 1 0 0 部、(B) 成分として下記構造のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン化合物を 5 部と、白金量が 5 p p m となるような塩化白金酸の 2 - エチルヘキサノール変性溶液と、反応抑制剤として 3 - メチル - 1 - ブチン - 3 - オール 0 . 0 5 部を混合し、シリコン接着剤塗布液を調製した。

【 0 0 6 2 】

【化 9】



【 0 0 6 3 】

〔実施例 3〕

(A) 成分として、シリコン組成物－ⅠⅠを 1 0 0 部、実施例 1 で用いた (B) 成分のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン化合物を 0 . 4 7 部と、白金量が 5 p p m となるような塩化白金酸の 2 - エチルヘキサノール変性溶液と、反応抑制剤として 3 - メチルー 1 - ブチン - 3 - オール 0 . 0 5 部を混合し、シリコン接着剤塗布液を調製した。

【 0 0 6 4 】

〔実施例 4〕

(A) 成分として、シリコン組成物－ⅠⅠⅠを 1 0 0 部、実施例 1 で用いた (B) 成分のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン化合物を 0 . 4 7 部と、白金量が 5 p p m となるような塩化白金酸の 2 - エチルヘキサノール変性溶液と、反応抑制剤として 3 - メチルー 1 - ブチン - 3 - オール 0 . 0 5 部を混合し、シリコン接着剤塗布液を調製した。

【 0 0 6 5 】

〔実施例 5〕

(A) 成分として、シリコン組成物－ⅠⅤを 1 0 0 部、実施例 1 で用いた (B) 成分のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン化合物を 0 . 4 7 部と、白金量が 5 p p m となるような塩化白金酸の 2 - エチルヘキサノール変性溶液と、反応抑制剤として 3 - メチルー 1 - ブチン - 3 - オール 0 . 0 5 部を混合し、シリコン接着剤塗布液を調製した。

【 0 0 6 6 】

〔実施例 6〕

(A) 成分として、シリコン組成物－Ⅴ 1 0 0 部、(B) 成分としてビス ( 4 - メチルベンゾイル ) パーオキサイド 0 . 5 部を混合し、シリコン接着剤塗布液を調製した。

【 0 0 6 7 】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、(A) 成分として、シリコン組成物－Ⅰをシリコン組



成物-V I に変えて、シリコーン粘着剤塗布液を調製した。

【0 0 6 8】

〔比較例 2〕

実施例 6 において、(A) 成分として、シリコーン組成物-V を、シリコーン組成物-V I I に変えてシリコーン粘着剤塗布液を調製した。

【0 0 6 9】

粘着力の測定

前記の実施例及び比較例のシリコーン粘着剤塗布液を巾 2 5 m m、厚さ 2 5  $\mu$  m のポリイミドフィルム上に塗布し、1 2 0℃で 5 分間加熱し、約 5 0  $\mu$  m のシリコーン接着層を形成させ、粘着テープを作製した。作製したテープを塗布面を下側にして、S U S 2 7 C P のステンレス板（厚さ 1 . 0 m m、巾 3 0 m m）の中央に貼り付け、この上からローラー（厚さ約 6 m m のゴムの層で被覆された重さ 2 , 0 0 0  $\pm$  5 0 g r）で、圧着速度約 3 0 0 m m / 分で 1 往復し、試験フィルムを圧着した。圧着後、2 5  $\pm$  2℃、5 0  $\pm$  5 % R H の恒温恒湿下に 3 0 分以上放置した後、1 8 0° に折り返し、3 0 0 m m / 分の速度で引き剥がしたときの剥離力を測定した。この結果を表 1 に示す。

【0 0 7 0】

接着力の測定

前記の実施例及び比較例のシリコーン粘着剤塗布液を、フッ素シリコーン離型剤を被覆した厚さ 5 0  $\mu$  m の P E T フィルム上に塗布し、室温で 3 時間放置及び 1 2 0℃で 5 分間加熱の 2 条件で約 5 0  $\mu$  m のシリコーン接着層を形成させ、接着テープを作製した。この接着テープを縦 2 5 m m  $\times$  横 1 0 m m に切断し、基材として、S U S、アルミニウム、シリコンウエハ、ガラス、ポリイミドフィルムに貼り付け、P E T フィルムを剥がした後、同種の基材で挟み、2 , 0 0 0 g r の加重で 1 分間圧着した。この試験体を 1 7 5℃で 6 0 分加熱し、剪断接着力を測定した。この結果を表 1 に示す。

【0 0 7 1】

【表 1】

(単位 MPa)									
成形条件	基材	実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
粘着力									
120℃ ／5分	SUS	8.6	6.5	9.2	9.1	8.8	8.9	8.3	8.8
接着力									
室温 ／ 3時間	SUS	4.5	4.4	4.2	3.9	4.1	4.6	0.30	0.33
	アルミニウム	4.7	4.6	4.6	4.3	4.6	4.8	0.31	0.35
	シリコンウエハ	4.5	4.4	4.5	4.1	4.3	4.8	0.29	0.33
	ガラス	4.8	4.8	4.9	4.3	4.6	4.9	0.32	0.34
	ポリイミドフィルム	3.9	4.2	4.1	3.4	3.9	4.1	0.30	0.33
120℃ ／5分	SUS	2.7	2.1	2.0	1.8	2.5	1.9	0.26	0.51
	アルミニウム	2.9	2.6	2.2	2.0	2.6	2.0	0.28	0.56
	シリコンウエハ	2.6	2.2	2.2	2.0	2.3	1.8	0.22	0.49
	ガラス	2.9	2.7	2.4	2.1	2.7	2.3	0.24	0.57
	ポリイミドフィルム	2.1	1.9	2.0	1.7	2.1	1.7	0.25	0.51

【 0 0 7 2 】

## 【発明の効果】

本発明のシリコーン接着剤は、初期において粘着力を有し、基材を固定することにより、目的の工程（基材の切断等）を達成することができる。更に、接着剤の付着した基材に他の基材を圧着し、加熱することにより基材同士を強固に接着することができる。

また、本発明のシリコーン接着剤は、フィルム状成形体として供給できるため、取り扱いが容易で、更に液状接着剤のように、周囲に対して流動成分による汚染がない。

上記の特徴により、本発明のシリコーン接着フィルムは、半導体装置の製造に用いられるダイシングダイボンドテープに好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 (A) (i) 分子鎖末端に水酸基を有するジオルガノポリシロキサンと、(ii) 分子中に水酸基及びアルケニル基を有し、 $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_2$ 単位とを主要単位とするオルガノポリシロキサン共重合体とを部分縮合させたオルガノポリシロキサン混合物に、

(iii) 下記一般式(2)



( $R^4$ 、 $R^5$ は一価炭化水素基、 $a$ は0～2の整数)

で示される化合物を、

白金系触媒の存在下で付加反応させることによって得られる反応混合物、及び

(B) 架橋剤

を含有してなることを特徴とするシリコーン接着剤。

【効果】 本発明のシリコーン接着剤は、初期において粘着力を有し、基材を固定することにより、目的の工程(基材の切断等)を達成することができる。更に、接着剤の付着した基材に他の基材を圧着し、加熱することにより基材同士を強固に接着することができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
氏 名	信越化学工業株式会社